UEBER DIE POTENTIALDIFFERENZEN VON KETTEN MIT TROCKENEN FESTEN ELECTROLYTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITAT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

WALTER NEGBAUR.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1892.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

1. Die modernen Ansichten über die Ursachen der Potentialdifferenzen an den Polen galvanischer Ketten stützen sich, soweit sie auch in Bezug auf ihre Prämissen sich unterscheiden, auf die Thatsache, dass die electromotorische Kraft an den Polen einer Kette gleich ist der algebraischen Summe der einzelnen Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der heterogenen Leitertheile.

Die Bestimmung der electromotorischen Kräfte, behufs Prüfung der einen oder andern der auf dieser Grundlage aufgebauten Theorien sind bisher nur an Ketten mit gelösten Electrolyten vorgenommen worden, in denen bekanntlich die primären Ursachen der Strombildung meist Erscheinungen secundärer Art im Gefolge haben, die einerseits Anlass zu neuen Potentialdifferenzen geben können, andrerseits die ursprünglichen Stromquellen zu zerstören vermögen.

Hauptsächlich ist es das Lösungsmittel, welches secundäre Erscheinungen verursacht, ja man ist in neuester Zeit dazu gekommen, dem Wasser wieder eine directe Theilnahme an der Electricitätsleitung zuzuschreiben. Findet die von Hrn. W. Gill[1]) nachgewiesene Abhängigkeit der Wärmeentwickelungen von den Concentrationen ihre Bestätigung, so sind die Schlüsse, welche man aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial gezogen hat, grösstentheils hinfällig. Weiterhin ist von Hrn. E. Warburg[2]) vor kurzem der bedeutende Einfluss der in der Lösung enthaltenen Luft (auch des Sauerstoffs) nachgewiesen worden.

2. Bekanntlich leiten viele feste Salze electrolytisch. Nach dem Vorgange Faraday's, der schon im Jahre 1839 die

1) W. Gill, Wied. Ann. **40.** p. 115. 1890.
2) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 322. 1889.

electrolytische Leitung von Chlorblei nachwies, ist der Gegenstand vielfach behandelt worden. Beschränken wir uns hier auf die Betrachtung vollständig wasserfreier Salze, so hat sich für diese folgendes ergeben: 1. dass sie meist erst von einer gewissen Temperatur an messbare Leitfähigkeiten zeigen; 2. dass diese eine Function der Temperatur sind, und 3. dass der Schmelzpunkt nur in einzelnen Fällen ein ausgezeichneter Punkt ist. Auf die Schwierigkeiten der genauen Werthermittelung der Leitfähigkeit ist vor kurzem hingewiesen worden.[1])

Legt man an zwei Stellen der Oberfläche solcher festen Electrolyte Stücke verschiedener Metalle an, so zeigen diese analoge Ladungserscheinungen wie bei der Berührung mit gelösten Electrolyten.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich feste trockene Salzstücke mit Metallen zu galvanischen Ketten combinirt und die electromotorische Kraft derselben gemessen. Hierbei treten in den meisten Fällen keine secundären Erscheinungen auf, sodass eine theoretische Discussion der Ketten von besonderem Interesse ist. Bei der Untersuchung kamen hauptsächlich folgende Punkte in Betracht:

1. Welchen Einfluss übt die Temperatur auf die electromotorische Kraft der Kette aus? 2. Wird die electromotorische Kraft durch die moleculare Structur des Electrolyten beeinflusst? 3. Wie verhalten sich die beobachteten Potentialdifferenzen zu den nach Thomson berechneten? 4. Sind die wahren electromotorischen Kräfte inconstanter Ketten denjenigen der constanten Ketten gleich, welche aus ersteren durch Ausbildung der Uebergangsglieder entstehen?

3. Von den leitenden Salzen habe ich die Halogenverbindungen des Bleis, Silbers und Quecksilbers angewandt. Die angeführten Verbindungen sind nicht hygroskopisch und können beim Durchgang des Stroms mit den als Electroden verwendeten Metallen: Platin, Quecksilber, Kupfer, Silber, Blei, Zink Verbindungen liefern, die unzweideutig bestimmt sind.

Die verwendeten Salze waren in Pulverform von Merk in Darmstadt bezogen. Sie wurden in einem Stahlcylinder zu ca. 3 mm hohen Stücken gepresst. — Da es hier nicht

1) Siehe J. Rosenthal, Wied. Ann. **43.** p. 700. 1891.

auf die Festigkeit der Salzstücke ankam, und ein zu grosser Druck leicht innere Veränderungen des Salzes bewirken konnte (so lief z. B. beim Pressen des Hg_2J_2 Quecksilber metallisch aus), begnügte ich mich mit der Anwendung eines geringeren Druckes. Die Salzstücke waren daher weich, sodass sie auf Schmirgelpapier leicht zerrieben werden konnten, ohne das letztere anzugreifen.

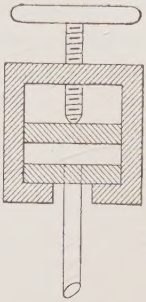

Fig. 1.

Um ein und dasselbe Salzstück mehrfach verwenden zu können, schliff ich die Berührungsflächen nach jedem Versuch ab und entfernte so die etwa entstandenen Uebergangsschichten. Die als Electroden verwendeten Metalle waren in Drahtform von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt bezogen. Die Salzstücke wurden mit den spiralförmig aufgewundenen Drähten zwischen zwei Hartgummischeiben in einer kleinen Schraubenpresse von der Form (Fig. 1) gepresst. Die Electroden drückten sich beim Anziehen der Schraube fest in das Salz ein und gaben einen Contact, der sich gut bewährt hat. Während der Messungen bei verschiedenen Temperaturen hing die kleine Presse mit dem Trockenelement in einem Luftbad.

Methode.

Werden die Electricitätsmengen, welche bei der Berührung des Elektrolyten mit zwei verschiedenen Metallen sich auf der Oberfläche des letzteren ansammeln, durch eine momentane Verbindung mit der Erde abgeleitet, so werden sie nicht sofort wieder ersetzt, vielmehr dauert es eine gewisse Zeit, bis die Kette die frühere Potentialdifferenz wieder annimmt. Diese Zeit hängt u. a. ab von dem Widerstand des Elementes.

Man verwendet daher zweckmässig nicht zu dicke Salzstücke und sorgt hauptsächlich für einen guten Contact zwischen Salz und Electrode. Weiterhin muss die Ladung des Messinstrumentes in relativ kurzer Zeit vor sich gehen, da man sonst keine Controlle hat, ob die Electricitätsmengen, welche stets durch Abfliessen nach der Erde verloren gehen, vollständig von dem Element nachgeliefert werden.

Aus diesem Grunde habe ich das Hankel'sche Electro-

meter[1]) verwendet, welches sich durch seine kleine Capacität auszeichnet. Das Goldblatt war durch ein Aluminiumblatt ersetzt.

Die Proportionalität des Ausschlages des Aluminiumblattes mit der electromotorischen Kraft, muss im allgemeinen einer jedesmaligen Prüfung unterzogen werden, sie gilt bei kleinem Plattenabstand nur für sehr kleine Ausschläge. Um diese Controlmessungen zu vermeiden, habe ich einen verhältnissmässig grossen Plattenabstand gewählt, musste nun aber die Platten, um einen genügend grossen Ausschlag zu erhalten, auf ein sehr hohes Potential laden. Zur Ladung diente eine Säule von 100 Latimer-Clark-Elementen in der von Hrn. F. Braun[2]) angegebenen Form und einer Batterie von 144 Cu-Wasser-Zn Elementen, die in der Weise geschaltet waren, dass zunächst die constante Clark-Batterie benutzt wurde und dann vor jeden Pol derselben ca. 70 Wasserelemente vorgeschaltet waren. Durch Ein- oder Ausschalten einiger Wasserelemente konnte die electromotorische Kraft regulirt werden. Als Vergleichsinstrumente dienten für kleine Potentialdifferenzen die von mir früher beschriebenen Concentrationselemente[3]), für grössere ein Latimer-Clark-Normalelement.[4]) Letzteres ergab in der

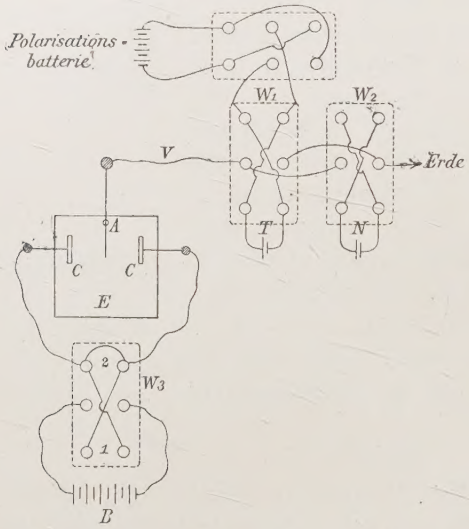

Fig. 2.

1) Blochmann, Wied. Ann. **37.** p. 564. 1889.
2) F. Braun, Wied. Ann. **31.** p. 870. 1887.
3) W. Negbaur, Wied. Ann. **44.** p. 767. 1891.
4) W. Negbaur, Wied. Ann. **44.** p. 765. 1891.

günstigsten Aufstellung 45 Scalentheile doppelten Ausschlag. Somit war eine genügende Empfindlichkeit vorhanden.

Die Anordnung der Apparate ergibt Fig. 2. E ist das Electrometer. Der Condensator (C, C) wird durch die Batterie B geladen. Von dem Aluminiumblatt (A) führt ein kurzer dünner Verbindungsdraht (V) nach den Commutatoren W_1 und W_2. Der erste (W_1) ist für das Trockenelement (T) bestimmt, der zweite (W_2) für das Normalvergleichselement (N). Durch Ueberbrückung eines Commutators wird das Aluminiumblatt mit der Erde verbunden.

Messung: Bei der Stellung 1 des Commutators W_3 ergibt das Normalelement den Ausschlag a_1, beim Commutiren von W_2 den Ausschlag a_2. Ebenso in der Stellung 2 des Commutators W_3 die Ausschläge a_3 und a_4. In derselben Weise erhält man für das Trockenelement die Ausschläge b_1, b_2, b_3, b_4.

Es ist alsdann das Verhältniss der zu bestimmenden electromotorischen Kraft zu derjenigen des Latimer-Clark:

$$x = \frac{(a_2 - a_1) + (a_4 - a_3)}{2} : \frac{(b_2 - b_1) + (b_4 - b_3)}{2}.$$

Die electromoterischen Kräfte sind in der ganzen Arbeit in Volt angegeben.

Prüfung der Methode.

1. Ladungsdauer des Electrometers.

Zur Messung der Ladungsdauer eignen sich nur constante Ketten.

Für diese gab das Aluminiumblatt stets sofort einen constanten Ausschlag, der auch bei häufigem Commutiren constant blieb.

Als Beispiel führe ich die Beobachtungen an der umkehrbaren Kette: Ag | Ag Cl | Pb Cl_2 | Pb mit der elektromotorischen Kraft = 0,520 Volt an.

Nach je 15 Sekunden wurde commutirt:

Ausschläge des Aluminium-Blattes:

1.	Minute	45,8	60,0	45,8	60,1
2.	„	45,6	60,0	45,5	60,0
3.	„	45,5	59,8	45,6	59,7
4.	„	45,6	59,9	45,8	60,0
5.	„	45,8	60,1	45,6	60,0
6.	„	45,5	60,0	45,5	59,8

7. Minute	45,8	60,2	45,9	60,2
10. „	45,9	60,2	45,8	60,2
20. „	45,2	59,0	45,2	59,2
nach 1 Stunde	45,0	59,0	45,1	59,0

Aber auch bei einer grossen Zahl nicht umkehrbarer Combinationen blieben die Ausschläge constant, woraus sich schliessen lässt, dass diese Ketten bei der geringen Stromstärke ohne merkliche Polarisation leiten.

Beispiel:

$Pt \mid Pb J_2$ (amorph.) $\mid Ag$ . . . E. M. K. = 0,400 Volt.

1. Minute	54,5	45,0	54,3	45,1
2. „	54,6	45,2	54,5	45,0
10. „	54,6	45,1	54,6	45,0
nach 1 Stunde	54,4	45,0	54,6	45,0

Bei einigen wenigen Ketten dauerte die Ladung sehr lange. Der Ausschlag wurde erst nach längerer Zeit constant; beim Commutiren bewegte sich das Aluminiumblatt nicht ruckweise, sondern sehr langsam.

2. Genauigkeit der Methode.

Weiter habe ich die electromotorischen Kräfte verglichen bei Anwendung verschiedener Stücke desselben Salzes oder derselben Metallelectroden.

Es ergaben sich bei der Messung der Kette $Pt \mid Pb Cl_2 \mid Pb$ mit drei verschiedenen (auch verschieden dicken) Salzstücken die electromotorischen Kräfte: 0,608 0,576 0,582 Volt. Bei Verwendung anderer Electroden aus demselben Metall: 0,562 0,611 0,582 Volt. Die Kette $Pb \mid Pb Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag$ ergab die electromotorische Kraft = 0,520, dieselbe Combination mit anderen Elektroden und Salzstücken die electromotorische Kraft = 0,511 Volt.

Durch besonders grosse Unabhängigkeit von der Art ihrer Zusammenstellung zeichneten sich folgende Ketten aus:

$Pb \mid Pb Cl_2 \mid Ag Cl \mid Ag$ . .	E. M. K. = 0,520 Volt
$Pt \mid Pb J_2$ (amorph) $\mid Ag$ . .	E. M. K. = 0,400 „
$Ag \mid Ag Br \mid Pb$	E. M. K. = 0,022 „

Allgemein ergibt sich, dass sich die electromotorischen Kräfte umkehrbarer Ketten nach dieser Methode im Mittel auf 2 Proc. genau, diejenigen der nicht umkehrbaren auf 5 Proc. genau messen lassen.

Einfluss der Temperatur.

Die Beobachtung der electromotorischen Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gibt direkt Aufschluss über die Grössenverhältnisse von chemischer und electrischer Energie (v. Helmholtz); so wünschenswerth es demnach auch ist, derartige Messungen an den vorliegenden Ketten vorzunehmen, so scheitern sie doch an den kleinen auf den Electroden angesammelten Electricitätsmengen, die besonders im Luftbad so bedeutenden Schwankungen ausgesetzt sind (die electromotorischen Kräfte ändern sich oft sprungweise), dass die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur, falls sie von der Grössenordnung wie bei Lösungen ist, nicht bemerkt werden kann. Es wurden einige sicherlich von der Temperatur abhängige Ketten (die sich stark polarisiren) im Luftbad erhitzt.

Pt | $PbCl_2$ (kryst.) | Cu . . . E. M. K. = 0,300.

Temp.	24°	82°	180°	272°	325°	ca. 400°	ca. 550°
E. M. K	0,289	0,285	0,282	0,304	0,280	0,295	0,304
Temp.	370°	270°	254°	161°	101°	40°	26°
E. M. K.	0,300	0,295	0,301	0,299	0,280	0,275	0,281

Pt | $PbBr_2$ (kryst.) | Ag . . . E. M. K. = 0,402.

Temp.	15°	25°	72°	150°	262°	301°
E. M. K.	0,411	0,410	0,412	0,402	0,399	0,399
Temp.	ca. 400°	ca. 550°	250°	138°	100°	20°
E. M. K.	0,411	0,416	0,400	0,392	0,400	0,398

Eine Gesetzmässigkeit im Verlauf der electromotorischen Kraft lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten. *Die electromotorische Kraft ändert sich im ganzen jedoch mit der Temperatur nur sehr wenig.*

Einfluss der Structur.

Die electrische Leitung der Krystalle unterscheidet sich wesentlich von derjenigen anderer Modificationen. Am deutlichsten tritt dieser Unterschied durch die sprungweisen Aende-

rungen der Leitfähigkeit hervor, welche an einigen Salzen bei molekularen Umlagerungen nachgewiesen worden sind. Es ist somit nicht ausgeschlossen dass die Structur des Electolyten auch die electromotorische Kraft einer Kette beeinflusst. Zur Prüfung dieser Frage kann man in verschiedener Weise vorgehen:

1. Krystallinische und amorphe Modificationen. Man kann die Bleiverbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in krystallinischer und amorpher Form vorkommen, direct mit denselben Metallen in Ketten messen.

Die Resultate sind nachstehend verzeichnet:

Pt | $PbBr_2$ krystall |	Ag:	E. M. K.	= 0,402
Pt | $PbBr_2$ amorph |	Ag:	„	= 0,400
Pt | PbJ_2 krystall |	Ag:	„	= 0,392
Pt | PbJ_2 amorph |	Ag:	„	= 0,409
Pt | $PbCl_2$ krystall |	Ag:	„	= 0,381
Pt | $PbCl_2$ amorph |	Ag:	„	= 0,401

Es ist durch diese Versuche ein Einfluss nicht sicher zu constatiren. Zu bemerken ist, dass die amorphen Modificationen weit constantere Resultate ergeben.

2. Farbenwechsel des Chlorbleis. Derselbe tritt bei ca. 200° ein und ist durch eine Structuränderung hervorgerufen. Es ergibt sich aber aus den auf Seite 9 mitgetheilten Zahlen, dass die electromotorische Kraft nicht merklich beeinflusst ist.

3. Umwandlung des HgJ_2 bei 150°:

Pt | HgJ_2 | Ag . . . E. M. K. = 0,411.

Temp.	52°	78°	100°	130°	140°	170°	200°
E. M. K.	0,415	0,410	0,398	0,400	0,400	0,391	0,418

4. Jodsilber geht bei 145° aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über.

Pt | $HgBr_2$ | AgJ | Ag . . . E. M. K. = 0,129.

Temp.	54°	108°	132°	148°	173°	200°
E. M. K.	0,124	0,123	0,141	0,146	0,130	0,140

Die Differenzen der electromotorischen Kraft liegen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Methode.

5. Kaltes geschmolzenes Salz.

Die Combinationen Ag | Ag Cl (fest) | Ag Cl (geschmolzen) | Ag und Pb | Pb Cl_2 (krystall) | Pb Cl_2 (amorph) | Pb geben keine Potentialdifferenz.

6. Einfluss des Lösungsmittels. Im Folgenden habe ich in der Trockenkette Ag | Ag Br | Pb Br_2 | Pb das feste Salz Pb Br_2 durch verschieden concentrirte Lösungen von Pb Br_2 ersetzt.

Ag	Ag Br (fest)	Pb Br_2 (fest)	Pb:	E. M. K.	= 0,425	Volt	
Ag	Ag Br „	Pb Br_2 (fest angefeuchtet)	Pb:	„	= 0,423	„	
Ag	Ag Br „	Pb Br_2 (gesättigte Lösung)	Pb:	„	= 0,420	„	[1]
Ag	Ag Br „	$^3/_4$ „ „	Pb:	„	= 0,400	„	
Ag	Ag Br „	$^1/_2$ „ „	Pb:	„	= 0,368	„	[2]
Ag	Ag Br „	$^1/_4$ „ „	Pb:	„	= 0,471	„	[3]
Ag	Ag Br „	$^1/_8$ „ „	Pb:	„	= 0,492	„	
Ag	Ag Br „	$^1/_{16}$ „ „	Pb:	„	= 0,510	„	
Ag	Ag Br „	$^1/_{32}$ „ „	Pb:	„	= 0,513	„	
Ag	Ag Br „	$^1/_{64}$ „ „	Pb:	„	= 0,516	„	
Ag	Ag Br „	eine Spur in Lösung	Pb:	„	= 0,510	„	

Die Beobachtungen ergeben, dass der Uebergang von concentrirten Lösungen zu festen trockenen Salzmassen für die Potentialdifferenz kein ausgezeichneter Punkt ist. Dieses Resultat hat sich an anderen Ketten bestätigt; es wurden die Combinationen: Ag | Ag Br | Zn SO_4 | Zn und Ag | Ag Br | Cu SO_4 Cu untersucht.

Aus diesen Versuchen und den vorher beschriebenen geht hervor, dass die Lagerung der Molecüle gegeneinander für die Potentialdifferenz in Ketten nicht merklich in Betracht kommt.

Untersuchung verschiedener Ketten.

Die angewandte Methode gestattet es, die electromotorische Kraft der trockenen Ketten beliebig oft direct nacheinander zu messen, indem die sehr kleinen, beim Commutiren abgeleiteten Electricitätsmengen von den Elementen sofort wieder ersetzt werden. Da jedoch meist eine messbare Polarisation erst bei grösserer Beanspruchung des Elementes eintritt, habe ich

1) Diese Kette ist von Hrn. F. Braun gemessen. Er giebt Werthe an, die im Mittel gleich 0,415 sind für 1 Daniell gleich 1.

2) Wie bei 1) Mittelwerth der electromotorischen Kraft = 0,345.

3) Zwischen $^1/_2$ und $^1/_4$ gesättigter Lösung liegt ein Minimum der electromotorischen Kraft.

durch einen Theil der inconstanten Elemente den Strom einer ausserhalb gelegenen Stromquelle geschickt und den Werth der electromotorischen Kraft bei maximaler Polarisation bestimmt. Die meisten Ketten ergaben einen von der ursprünglichen electromotorischen Kraft sehr verschiedenen Werth, bei einigen war die Differenz gering. Die in den folgenden Tabellen mitgetheilten Zahlen bedeuten die bei Zimmertemperatur gemessene electromotorische Kraft der Ketten in Volt, die mit $E_{max.}$ bezeichneten Werthe sind die Ergebnisse der Messungen bei maximaler Polarisation durch eine äussere Stromquelle. Das mit + Electricität sich ladende Metall steht stets voran.

A. Constante Ketten.

a	Ag | Ag Cl | Pb Cl_2 | Pb :	0,513	0,495	0,523	0,527
	Ag | Ag J | Pb J_2 | Pb :	0,242	0,198	0,203	0,212
	Ag | Ag Br | Pb Br_2 | Pb :	0,421	0,430	0,399	0,423

Die zwei ersten senkrechten Zahlenreihen gelten für crystallinische Bleisalze, die beiden letzten für amorphe Modificationen.

Ag | Ag J (geschmolzen, kalt) | Pb J_2 (amorph) | Pb : 0,184 0,180.

b	Hg | Hg Cl_2 | Ag Cl | Ag :	0,06—0.09
	Hg | Hg Br_2 | Ag Br | Ag :	0,07—0,10
	Hg | Hg J_2 | Ag J | Ag :	ca. 0,170.

c	Hg | Hg_2 Cl_2 | Ag Cl | Ag :	> 0,02	—
	Hg | Hg_2 Br_2 | Ag Br | Ag :	ca. 0,08	—
	Hg | Hg_2 J_2 | Ag J | Ag :	0,111	0,112.

Ersetzt man in der zweiten Combination unter c das trockene feste Ag Br durch geschmolzenes kaltes Ag Br, so ändert sich die electromotorische Kraft nicht.

In dieser Form ist die Kette von Hrn. Braun[1]) gemessen worden, die electromotorische Kraft war = 7,4 bis 9,3 (wenn 1 Daniell = 100), somit im Mittel = 0,092 Volt.

d	Hg | Hg Cl_2 | Pb Cl_2 Pb :	0,520	0,500
	Hg | Hg Br_2 | Pb Br_2 | Pb :	0,534	0,519
	Hg | Hg J_2 | Pb J_2 | Pb :	0,309	0,326.

Die erste Combination (mit Hg Cl_2) leitet sehr schlecht. Die Ladung des Aluminiumblattes dauert lange, die Werthe sind darum unsicher.

1) F. Braun, Wied. Ann. **17.** p. 630. 1882.

c	Hg | Hg_2Cl_2 | $PbCl_2$ | Pb :	0,01	0,0	
	Hg | Hg_2Br_2 | $PbBr_2$ | Pb :	0,310	0,99	(unsicher)
	Hg | Hg_2J_2 | PbJ_2 | Pb :	0,602	0,598.	
f	Hg | Hg Br_2 | PbJ_2 | Pb :		0,524	—
	Ag | Ag J | $PbCl_2$ | Pb :		0,261	0,248
	Ag | Ag Br | $HgBr_2$ | $PbBr_2$ | Pb :		0,518	—
	Ag | Ag J | HgJ_2 | PbJ_2 | Pb :		0,378	—

B. Inconstante Ketten.

Alle Combinationen mit demselben Electrolyten sind in eine Tabelle zusammengefasst und mit demselben überschrieben.

a) Chlorblei.

Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Zn :	0,912	—	—	$E_{max.}$: 1,65
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Pb :	0,576	0,610	0,608	$E_{max.}$: 0,924
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Pb :	0,570	0,570	0,600	—
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Ag :	0,380	0,381	0,396	—
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Ag :	0,401	0,400	0,389	—
Pt | $PbCl_2$ (krystall) | Cu :	0,340	0,312	0,289	0,304
Pt | $PbCl_2$ (amorph) | Cu :	0,270	0,275	—	—
Ag | $PbCl_2$ (amorph) | Pb :	0,169	0,178	0,160	—
Pb | $PbCl_2$ (amorph) | Zn :	0,210	—	—	$E_{max.}$: 0,215

b) Bromblei.

Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Zn :	0,860	—	—	$E_{max.}$: 1,65
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Pb :	0,568	0,598	0,610	$E_{max.}$: 1,23
Pt | $PbBr_2$ (krystall) | Ag :	0,427	0,402	—	—
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Ag :	0,400	0,411	—	—
Pt | $PbBr_2$ (krystall) | Cu :	0,320	0,332	—	—
Pt | $PbBr_2$ (amorph) | Cu :	0,300	0,341	—	—
Ag | $PbBr_2$ (amorph) | Pb :	0,184	0,169	—	—
Pb | $PbBr_2$ (amorph) | Zn :	0,213	—	—	$E_{max.}$: 0,210

c) Jodblei.

Pt | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,735	0,762	0,753	$E_{max.}$: 1,18
Pt | PbJ_2 (krystall) | Pb :	0,599	0,621	—	—
Pt | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,560	0,589	—	$E_{max.}$: 1,22
Pt | PbJ_2 (krystall) | Ag :	0,452	0,418	0,392	—
Pt | PbJ_2 (amorph) | Ag :	0,409	0,394	0,400	0,401
Pt | PbJ_2 (amorph) | Cu :	0,229	0,213	0,306	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,460	0,432	—	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,215	0,234	—	—
Cu | PbJ_2 (amorph) | Ag :	0,093	0,089	—	—
Ag | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,346	0,333	—	—
Ag | PbJ_2 (amorph) | Pb :	0,174	0,169	—	—
Pb | PbJ_2 (amorph) | Zn :	0,200	0,202	—	$E_{max.}$: 0,210

d) Chlorsilber.

Pt | Ag Cl | Zn :	0,197	0,212	—	$E_{max.}$: 1,23
Pt | Ag Cl | Ag :	0,025	0,035	—	$E_{max.}$: 1,23
Ag | Ag Cl | Zn :	0,182	(schwank.)	—	$E_{max.}$: 0,189
Ag | Ag Cl | Pb :	0,035	0,0230	0,028	—

e) Bromsilber.

Pt | Ag Br | Zn :	0,193	—	—	$E_{max.}$: 1,26
Pt | Ag Br | Ag :	0,064	—	—	—
Ag | Ag Br | Zn :	0,189	(unsicher)	—	$E_{max.}$: 0,300
Ag | Ag Br | Pb :	0,019	0,020	0,0220	$E_{max.}$: 0,419

f) Jodsilber.

Pt | Ag J | Zn :	0,196	0,210	$E_{max.}$: 0,810
Pt | Ag J | Ag :	0,071	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,676
Ag | Ag J | Zn :	0,149	(unsicher)	$E_{max.}$: 0,07
Ag | Ag J | Pb :	0,0235	—	—

g) Quecksilberchlorid.

Pt | $Hg Cl_2$ | Zn :	0,09	(unsicher).
Pt | $Hg Cl_2$ | Ag :	0,009	
Hg | $Hg Cl_2$ | Zn :	0,08	

h) Quecksilberbromid.

Pt | $Hg Br_2$ | Zn :	1,091	$E_{max.}$: 1,26
Ag | $Hg Br_2$ | Pb :	0,238	$E_{max.}$: 0,520

i) Quecksilberjodid.

Pt | $Hg J_2$ | Zn :	0,829	$E_{max.}$: 1,452
Ag | $Hg J_2$ | Pb :	0,07 (!)	$E_{max.}$: 0,368

k) Schwefelverbindungen.

Pt | Zn S | Zn :	0,812	0,716
Pt | $Cu_2 S$ | Zn :	0,01	0,014
Pt | Tl S | Zn :	0,019	0,018
Pt | $Sb_2 S_3$ | Zn :	0,402	—

l) Verschiedene Ketten.

Pt | $Cu Cl_2$ | Cu :	0,065
Pt | $Cu_2 Cl_2$ | Zn :	0,725
Pt | Zn O | Zn :	0,196
Pt | Bors. Cobalt | Zn :	0.385
Pt | $Ba Cr O_4$ | Zn :	0,852

Discussion.

Allgemeines. Im Jahre 1847 machte Hr. von Helmholtz[1]) auf einen Zusammenhang der electromotorischen Kraft galvanischer Ketten mit der algebraischen Summe der Wärmetönungen, welche den chemischen Umsetzungen in der Kette entsprechen, aufmerksam.

Sir W. Thomson[2]) leitete später aus dem Grundsatz der

1) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. **1.** p. 50. 1882.
2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **2.** p. 429 u. 551. 1851

Erhaltung der Energie die Grösse der electromotorischen Kraft galvanischer Ketten ab, als Product aus mechanischem Wärmeäquivalent mal Differenz der Wärmetönungen der Kette. Diese Theorie wurde lange Zeit für die allgemeine Lösung des Problems gehalten, indem die hauptsächlich von Hrn. Exner[1]) angestellten Versuche eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Erfahrung ergaben. Durch die Arbeiten verschiedener Forscher, so vor allem von Hrn. F. Braun[2]) wurden jedoch in sehr eingehender Weise sehr grosse Abweichungen zwischen Theorie und Versuch nachgewiesen.

In welcher Weise auch die einzelnen Potentialsprünge zu Stande kommen, immer wird (nach Faraday) die Annahme W. Thomson's gerechtfertigt sein, dass die electromotorische Kraft als Funktion der chemischen Actionen in der Kette anzusehen ist. Es wird jedoch in den meisten Ketten nur ein Bruchtheil der chemischen Energie in electrische übergeführt, der Rest bleibt als Wärme secundärer Processe in der Kette. Berücksichtigt man noch die Wärmen, die entstehen, wenn Electricität von einem Metall zur Lösung und umgekehrt übertritt, die sogenannten localen Wärmeentwicklungen, die nach Hrn. von Helmholtz[3]) der absoluten Temperatur proportional sind, so sieht man, dass in jedem speciellen Fall die Vertheilung der Gesammtenergie eine andere sein muss und dass nur solche Combinationen geeignet sind, theoretische Werthe experimentell zu prüfen, in denen der eine oder andere der Summanden, in welche sich die Gesammtenergie theilt, gleich Null ist. So hat für diejenigen umkehrbaren Ketten, welche den Nutzeffect 1 ergeben, also z. B. das Daniell'sche Element, Hr. von Helmholtz geschlossen: Da die localen Wärmeentwickelungen gleich Null sind, müssen solche Ketten von der Temperatur unabhängig sein. Dieser Schluss hat sich bestätigt.

Meine Beobachtungen zeigen, dass auch einige nicht umkehrbare Ketten von der Temperatur unabhängig sein müssen, da sie ohne Polarisation leiten und den Nutzeffect *eins* ergeben.

---

1) Exner, Wied. Ann. **15.** p. 412—440. 1882.

2) F. Braun, Wied. Ann. **5.** p. 182. 1878; **16.** p. 561. 1882; **17.** p. 593. 1882.

3) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. **2.** p. 962.

So ist z. B. der Mittelwerth der beobachteten electromotorischen Kraft der Kette $Pb \mid Pb J_2 \mid Zn = 0{,}201$ Volt. Sie berechnet sich unter Zugrundelegung der später angegebenen Wärmetönungen zu 0,202 Volt und ist nach Seite 13 nicht polarisirbar.

Im Folgenden will ich unter a) 1. für eine Reihe von umkehrbaren Ketten, bei welchen keine secundären Processe auftraten, die nach Thomson ermittelte electromotorische Kraft mit den experimentell bestimmten vergleichen.

a. Constante Ketten.

1. Berechnung nach Thomson:

Die in der Kette $M_1 \mid M_1 R \mid M_2 R \mid M_2$ auftretenden Wärmetönungen sind:

$$+ (M_1 , M_1) - (M_1 , R) + (M_2 , R) - (M_2 , R) + (M_2 , R) - (M_2 , M_2).$$

Die Wärmen, welche dem Verbinden von den Metallen M_1 und dem Lösen von den Metallen M_2 entsprechen, sind unbekannt (Vergleiche den letzten Abschnitt dieser Abhandlung). Zur Lösung der Aufgabe setzen wir in üblicher Weise $(M_1 , M_1) - (M_2 , M_2) = 0$. Alsdann lautet die Gleichung für die electromotorische Kraft der Kette:

$C[(M_2 , R) - (M_1 , R)] = E$, wo C die Constante $43 . 10^{-6}$ bedeutet. Folgende von J. Thomson ermittelten Wärmetönungen werden zur Berechnung herangezogen:

Ag Cl	29,380	$Hg Cl_2$	63,160
Ag Br	22,700	$Hg Br_2$	50,550
Ag J	13,800	$Hg J_2$	34,310
$Pb Cl_2$	82,770	$Hg_2 Cl_2$	82,550
$Pb Br_2$	64,450	$Hg_2 Br_2$	68,290
$Pb J_2$	39,800	$Hg_2 J_2$	48,440
$Zn J_2$	49,230		

Tabelle der beobachteten und berechneten electromotorischen Kraft:

	Ketten:	berechnet:	beobachtet:
a	Ag | Ag Cl | $Pb Cl_2$ | Pb:	+ 0,516	+ 0,517
	Ag | Ag Br | $Pb Br_2$ | Pb:	+ 0,410	+ 0,418
	Ag | Ag J | $Pb J_2$ | Pb:	+ 0,262	+ 0,214
b	Hg | $Hg Cl_2$ | Ag Cl | Ag:	− 0,095	+ 0,075
	Hg | $Hg Br_2$ | Ag Br | Ag:	− 0,110	+ 0,085
	Hg | $Hg J_2$ | Ag J | Ag:	− 0,144	+ 0,170

c	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid AgCl \mid Ag$:	− 0,512	+ 0, 02
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid AgBr \mid Ag$:	− 0,492	+ 0, 08
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid AgJ \mid Ag$:	− 0,448	+ 0,111
d	$Hg \mid HgCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	+ 0,422	+ 0,510
	$Hg \mid HgBr_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	+ 0,298	+ 0,526
	$Hg \mid HgJ_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	+ 0,118	+ 0,317
e	$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$:	+ 0,0047	+ 0, 01
	$Hg \mid Hg_2Br_2 \mid PbBr_2 \mid Pb$:	− 0,082	+ 0,305
	$Hg \mid Hg_2J_2 \mid PbJ_2 \mid Pb$:	− 0,186	+ 0,600

Ein Vergleich der beobachteten und berechneten electromotorischen Kraft ergibt das Resultat, dass nur drei Ketten:

1. $Ag \mid AgCl \mid PbCl_2 \mid Pb$, 2. $Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$,
3. $Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$

den Nutzeffect 1 haben. In diesen wird die gesammte chemische Energie in electrische verwandelt und sie sind (theoretisch) unabhängig von der Temperatur. Alle anderen ergeben grössere oder kleinere Potentialdifferenzen als die in üblicher Weise berechneten und bestätigen somit die Resultate von Hrn. Braun.

2. Spannungsgesetz: Während die Thomson'sche Theorie keine Rücksicht auf das Metall der positiven Electrode nimmt, war in allen untersuchten Combinationen die Stromrichtung durch die Electroden bedingt. Die dazu verwendeten Metalle lassen sich in eine Reihe einordnen, derart, dass jedes vorausgehende in der Kette den positiven, jedes nachfolgende den negativen Pol bildet, wenn zwischen dieselben ein oder mehrere feste Salze, gleichgültig in welchen Modificationen, eingeschaltet sind.

Diese Reihe ist derjenigen für Flüssigkeiten gleich, bis auf die Stellung des Silbers, welches in unserem Fall negativ gegen Kupfer ist. (Bei Flüssigkeiten umgekehrt.) Die Reihe lautet demnach: Platin — Quecksilber — Kupfer — Silber — Blei — Zink. Trockene Electrolyte folgen jedoch untereinander keinem Spannungsgesetz (Acquivalente Lösungen thun dies). Schaltet man zwischen die Electrolyte der Ketten:

$Ag \mid AgBr \mid PbBr_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,418 Volt.
$Ag \mid AgJ \mid PbJ_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,214 „

Salze mit gleichen Säureradicalen, so dass die Ketten umkehrbar bleiben, so zeigen solche neue Combinationen andere electromotorische Kräfte:

$Ag \mid Ag\,Br \mid Hg\,Br_2 \mid Pb\,Br_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,518 Volt.
$Ag \mid Ag\,J \mid Hg\,J_2 \mid Pb\,J_2 \mid Pb$: E. M. K. = 0,378 „

Die beobachteten Werthe dieser Ketten sind sehr zuverlässig. Nach Thomsons Theorie müssten die Electrolyte dem Spannungsgesetz gehorchen, da die Wärmetönungen, welche bei der Bildung und Zerlegung der zwischengeschalteten Salze auftreten, aus den Gleichungen herausfallen.

b. Inconstante Ketten.

Allgemeines: Während die electromotorischen Kräfte der constanten Ketten unabhängig von der Zeit sind, ändern sich diejenigen der inconstanten Ketten langsam mit der Zeit, und zwar nahmen sie meist ab, nur in wenigen Fällen wuchsen sie an. Die Ursache dieser Veränderung der electromotorischen Kraft ist die Bildung der Uebergangsglieder, die je nach der Art der zusammengestellten Ketten verschieden schnell vor sich geht. Die Untersuchungen der Hrn. Oberbeck und Edler[1]) zeigen, dass bei Anwesenheit eines Lösungsmittels die Bildung der Zwischenschichten so schnell vor sich geht, dass es überhaupt nicht möglich ist den ursprünglichen Werth der electromotorischen Kraft zweier Metalle gegen einen gelösten Electrolyten zu messen. Die genannten Herrn kamen zu folgendem Resultat: „Die inconstanten Ketten sind auf die constanten Ketten durch die Annahme molecularer Schichten und von Lösung der Electrodenmetalle zurückzuführen. Letztere sind als verdünnte Lösungen aufzufassen. Ihre Concentration hängt von mancherlei Umständen ab, welche noch durch weitere Versuche festgestellt werden müssen.“ Im Gegensatz hierzu ist es bei den meisten Trockenelementen möglich den wirklichen Werth der Potentialdifferenz zweier Metalle gegen einen Electrolyten zu ermitteln, es kommt jedoch den gemessenen Anfangswerthen der electromotorischen Kraft nicht die Sicherheit zu wie den Beobachtungen an umkehrbaren Ketten.

Beschleunigt man das Zustandekommen der Zwischenglieder, indem man den Strom einer ausserhalb gelegenen Stromquelle durch das Element schickt, so zeigt sich Folgendes: Ein Strom dessen Richtung im Sinne einer Ladung das Element durch-

1) A. Oberbeck u. J. Edler, Wied. Ann. **42.** p. 209. 1891.

fliesst, also der eigenen electromotorischen Kraft entgegengesetzt gerichtet ist, erhöht die electromotorische Kraft der Kette bedeutend. Ein Strom im entgegengesetzten Sinne vermag in fast allen Fällen die electromotorische Kraft des Elements auf Null herabzudrücken.

Fassen wir die auf Seite 13 und 14 zusammengestellten wahren Potentialdifferenzen zweier Metalle gegen einen Electrolyten näher ins Auge, so treten uns gewisse Regelmässigkeiten entgegen.

1. In erster Linie ist die electromotorische Kraft inconstanter Ketten von der Stellung der Electroden in der Spannungsreihe abhängig. Die Combinationen Pt | M R | Zn geben demgemäss stets die grössten, die Combinationen Cu | M R | Ag stets die kleinsten electromotorischen Kräfte.

2. Einfluss des Säureradicals. Bringt man je zwei der Metalle M_1, M_2, M_3 in Berührung mit einem Electrolyten $M_4 R$, so gilt, wenn keine secundären Processe auftreten, für die Potentialdifferenzen folgende Gleichung:

$$M_1 | M_4 R | M_2 + M_2 | M_4 R | M_3 = M_1 | M_4 R | M_3$$

Die Werthe der beiden Seiten dieser Gleichung lassen sich direct experimentell bestimmen. Aus dem früher mitgetheilten Beobachtungsmaterial stelle ich hier nun eine Reihe von Beobachtungen zusammen, welche der Gleichung (1) nahezu genügen und bei denen somit die Annahme gerechtfertigt ist, dass in diesen Combinationen keine merklichen secundären Processe auftreten.

1.	Pt	PbJ_2 (amorph)	Zn	E. M. K.	= 0,735	Volt
2.	Pt	PbJ_2 „	Ag	„	= 0,418	„
3.	Pt	PbJ_2 „	Cu	„	= 0,306	„
4.	Pt	PbJ_2 „	Pb	„	= 0,589	„
5.	Cu	PbJ_2 „	Ag	„	= 0,093	„
6.	Cu	PbJ_2 „	Pb	„	= 0,215	„
7.	Cu	PbJ_2 „	Zn	„	= 0,460	„
8.	Ag	PbJ_2 „	Pb	„	= 0,165	„
9.	Ag	PbJ_2 „	Zn	„	= 0,346	„
10.	Pb	PbJ_2 „	Zn	„	= 0,202	„

Es ist zum Beispiel:

$$Pt | PbJ_2 | Ag + Ag | PbJ_2 | Pb + Pb | PbJ_2 | Zn = Pt | PbJ_2 | Zn$$

oder in Zahlen:

$$0{,}418 + 0{,}165 + 0{,}202 \text{ (in Summe} = 0{,}785) = 0{,}735.$$

Aus der durch die Messungen bestätigten Relation

$$M_1 \mid M_4 R \mid M_2 + M_2 \mid M_4 R \mid M_3 = M_1 \mid M_4 R \mid M_3$$

lässt sich ein interessantes thermochemisches Resultat ableiten. Schreibt man die sämmtlichen Wärmelösungen hin, welche den in der obigen Gleichung enthaltenen Processen entsprechen, so sind dieselben

$$\begin{aligned} &+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_2, R) - (M_2, M_2) \\ &+ (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3) \\ &= (M_4, M_4) - (M_4, R) + (M_3, R) - (M_3, M_3). \end{aligned}$$

daher:

$$(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, M_2) - (M_4, M_4).$$

Thut man dasselbe für eine analoge Relation, in der nur an Stelle des Radicales R ein Radical R^1 auftritt, also für

$$M_1 \mid M_4 R^1 \mid M_2 + M_2 \mid M_4 R^1 \mid M_3 = M_1 \mid M_4 R^1 \mid M_3$$

und vergleicht die resultirenden thermochemischen Gleichungen, so folgt:

$$(M_2, R) - (M_4, R) = (M_2, R^1) - (M_4 R^1),$$

d. h. der Unterschied der Wärmemengen, welche nöthig sind um ein Radical R von reinem Metall M_2 und einem Metall M_4 zu trennen, ist gerade so gross, wie der entsprechende Unterschied, als nöthig ist, um ein anderes Radical R^1 von denselben Metallen zu trennen.

Das Resultat ist mit den von Hrn. E. Wiedemann[1]) gezogenen Consequenzen in vollkommener Uebereinstimmung. Der in unten angegebener Abhandlung im Anschluss an ein durchgeführtes Beispiel aufgestellte Satz lautet: „Der Unterschied der Arbeiten, die geleistet werden müssen, um Chlor vom Kalium und Brom vom Kalium zu trennen, ist gerade so gross wie der entsprechende Arbeitsunterschied bei den Wasserstoffverbindungen.“ Hr. Svante Arrhenius[2]) hat in Erwiderung der Ausführungen von Hrn. E. Wiedemann die Differenzen, welche der Wärmeentwickelung bei Ersatz verschiedener Radicale entsprechen, in einer Tabelle zusammengestellt und nur für eine kleine Anzahl eine Bestätigung constatiren können. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass bei Berücksichtigung der Condensationswärmen sich eine bedeutenden Anzahl ebenso verhalten wird.

Im Folgenden stelle ich aus den schon früher angegebenen Beobachtungen an verschiedenen Ketten einige Gruppen zusammen, deren einzelne Combinationen sich nur durch ein verschiedenes Säureradical unterscheiden:

	Ketten:		E. M. K.:	
1	Ag | Ag J | Pb:	—	0,0235	—
	Ag | Ag Br | Pb:	—	0,0220	—
	Ag | Ag Cl | Pb:	—	0,0230	—
2	Pt | Ag Cl | Zn:	—	0,197	—
	Pt | Ag J | Zn:	—	0,196	—
	Pt | Ag Br | Zn:	—	0,193	—
3	Pt | Pb Cl_2 | Ag:	0,401	0,381	0,396
	Pt | Pb J_2 | Ag:	0,392	0,409	0,394
	Pt | Pb Br_2 | Ag:	0,402	0,400	0,427

Es haben somit auch einige Ketten, welche bei der Berechnung nicht die gleiche algebraische Summe der Wärmetönungen ergeben, die gleichen Potentialdifferenzen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. E. Wiedemann, für die freundliche Unterstützung während der Arbeit tiefen Dank aussprechen zu dürfen.

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., November 1891.

---

1) E. Wiedemann, Sitzgsber. d. physik.-med. Societät. Erlangen, 9. Februar 1891.

2) Svante Arrhenius, Zeitschrift f. physik. Chemie, VIII. Bd. 4. Heft, p. 421.